

## 明 細 書

### フラーレン誘導体細線とその製造方法

#### 5 技術分野

この出願の発明は、フラーレン誘導体細線とその製造方法に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、フラーレン誘導体のみ、またはフラーレン誘導体とフラーレンが整然と配列して結晶性高く構成されるフラーレン誘導体細線とその製造方法に関するものである。

#### 背景技術

近年、マイクロマシン等の超小型デバイスが注目されている。これらの超小型デバイスを実現させる上では、電気駆動機構に電気を供給するための導電性細線が必要である。しかし、一般の金属細線は、結晶化により結晶粒界が形成されるため、粒界部に偏析される不純物による電気抵抗の増大、粒界部における破断、粒界部における表面粗さの増大等の問題がある。そこで、超小型デバイスにおける精巧な導電性細線として、炭素細線に注目が集まっている。

一方、フラーレンは炭素原子が球状ないしラグビーボール状に結合した炭素同素体の総称であり、その合成について、数多くの報告がなされている。フラーレン分子は、平坦な結合面を層状に有するグラファイトとはその形状が大きく異なり、フラーレン分子の結合面に曲率を持つことが大きな特徴である。フラーレンは、金属化合物や有機化合物を内包させたり、同心球状に重ねたり、

表面に官能基を導入したりすることにより強度、剛直性、電気抵抗、光学的性質、磁氣的性質等を制御できることから、フラーレンが規則的に結晶性高く連なった細線が得られれば、ナノ導電性材料として有用となることが期待される。

- 5      フラーレンの中でも、最も高い曲率を持つ分子が $C_{60}$ である。  
 $C_{60}$ は、1985年に発見され(H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O' Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley; Nature, 318 (1985) 162-163)、大量合成法については1990年に見出された  
10      (W. Kratschmer, Lowell D. Lamb, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman; Nature, 347 (1990) 354-357)。最近では、この $C_{60}$ により構成される針状物質が注目されており、 $C_{60}$ のトルエン溶液から得られることなどが報告されている(例えば、S. Ogawa, H. Furusawa, T. Watanabe, and H. Yamamoto, "Observation of condensed structure of  $C_{60}$  assembled from solution" Journal of Physics and Chemistry of Solids 61 (2000) 1047-1050)。しかし、従来報告されているこれらの方法は、 $C_{60}$ のトルエン溶液から $C_{60}$ を析出させ、6ヶ月かけて20mmほどの非晶質針状物質を得るものであり、フラーレンを構成要素とする1次元物質、特に、ワイヤ状材料を作製する場合には、十分な成長速度  
20      が得られないという点で実用的ではなかった。

そこで、フラーレン単量体の溶液にフラーレンの貧溶媒を添加することにより得られる会合体が報告された(特開平10-1306号)。しかし、このような会合体はフラーレン単量体がファンデルワールス力で会合した粒状物質であり、結晶でも細線でも  
25      なかった。

さらに、95重量%ヘキサン-5重量%ベンゼンに $C_{60}$ を溶解

した溶液を室温から 80℃の間で蒸発してC<sub>60</sub>針状物質を得る方法が報告された (Y. Yosida, Jpn. J. Appl. Phys. 1992; 31: L505) が、得られる針状結晶は極めて粗い表面を有し、多結晶体であった。そのため、導電材料として利用できるようなものではなかった。

この出願の発明者らは、これまでに、フラーレン溶液を用いた液-液界面析出法により、フラーレン細線を作製する方法を見出し、新しい導電性材料としてフラーレン細線を報告している (特開 2003-1600 (US Patent Application No. 10/125333))。しかし、このような材料は、高密度の格子欠陥 (転位、積層欠陥) を有していたため、半導体としての性質が、期待される程高くないという問題があった。

そこで、この出願の発明は、以上のとおりの事情に鑑みてなされたものであり、従来技術の問題点を解消し、フラーレン誘導体を基本構成単位とし、高い結晶性と半導体性能を示す細線とその簡便な製造方法を提供することを課題としている。

#### 発明の開示

この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、第1には、フラーレン誘導体の針状結晶からなることを特徴とするフラーレン誘導体細線を、また、第2には、フラーレン誘導体とフラーレンにより構成される針状結晶からなることを特徴とするフラーレン誘導体細線を提供する。

この出願の発明は、第3には、フラーレン誘導体が、C<sub>60</sub>のマロン酸ジエチルエステル誘導体、C<sub>60</sub>のN-メチルピロリジン誘導体、C<sub>60</sub>のフェロセン誘導体、およびC<sub>60</sub>の白金誘導体からな

る群より選択される前記いずれかのフラーレン誘導体細線を、また、第4には、針状結晶が単結晶であるフラーレン誘導体細線を提供する。

さらに、この出願の発明は、第5には、フラーレン誘導体の針状結晶からなるフラーレン誘導体細線の製造方法であって、少なくとも、フラーレン誘導体を第1溶媒に溶解した溶液に、前記第1溶媒よりもフラーレン誘導体の溶解能の低い第2溶媒を添加し、前記溶液と前記第2溶媒との間に液-液界面を形成して、前記液-液界面にてフラーレン誘導体細線を析出させることを特徴とするフラーレン誘導体細線の製造方法を提供する。

また、この出願の発明は、第6には、フラーレン誘導体とフラーレンにより構成される針状結晶からなるフラーレン誘導体細線の製造方法であって、少なくとも、フラーレン誘導体とフラーレンを第1溶媒に溶解した溶液に、前記第1溶媒よりもフラーレン誘導体およびフラーレンの溶解能の低い第2溶媒を添加し、前記溶液と前記第2溶媒との間に液-液界面を形成して、前記液-液界面にてフラーレン誘導体細線を析出させることを特徴とするフラーレン誘導体細線の製造方法を提供する。

この出願の発明は、第7には、フラーレン誘導体が、 $C_{60}$ のマロン酸ジエチルエステル誘導体、 $C_{60}$ のN-メチルピロリジン誘導体、 $C_{60}$ のフェロセン誘導体、および $C_{60}$ の白金誘導体からなる群より選択される前記いずれかのフラーレン誘導体細線の製造方法を、第8には、第1溶媒が、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、およびペンタンからなる群より選択される少なくとも1種である前記いずれかのフラーレン誘導体細線の製造方法を、そして、第9には、第2溶媒が、メチルアルコール、エチルアル

コール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、およびペンタノールからなる群より選択される前記いずれかのフラーレン誘導体細線の製造方法をも提供する。

## 5 図面の簡単な説明

図 1 は、この出願の発明の実施例において製造された  $C_{60}$  マロン酸ジエチルエステル誘導体と  $C_{60}$  からなるフラーレン誘導体細線を示した写真に代わる図である。図中、(a) は、フラーレン誘導体とフラーレンの溶液にバイアル瓶の壁面を静かに伝うように第 2 溶媒を注入したもの、(b) は、フラーレン誘導体とフラーレンの溶液に第 2 溶媒を静かに滴下したものである。

図 2 は、この出願の発明の実施例において、フラーレン誘導体とフラーレンの溶液に、バイアル瓶の壁面を静かに伝うように第 2 溶媒を注入して得られたフラーレン誘導体細線の顕微鏡像を示した図である。

図 3 は、この出願の発明の実施例において、フラーレン誘導体とフラーレンの溶液に、第 2 溶媒を静かに滴下して得られたフラーレン誘導体細線の顕微鏡像を示した図である。

図 4 は、この出願の発明の実施例において得られたフラーレン誘導体細線の透過電子顕微鏡 (TEM) 像を示した図である。なお、矢印は消衰縞を表す。

図 5 は、この出願の発明の実施例において製造されたフラーレン誘導体細線の高分解能透過電子顕微鏡 (HRTEM) 像を示した図である。図中の (b) は (a) の拡大図である。

図 6 は、この出願の発明の実施例において得られた  $C_{60}$  マロン酸ジエチルエステル誘導体からなるフラーレン誘導体細線の光学

顕微鏡像を示した図である。

図 7 は、図 6 の光学顕微鏡像の拡大像を示した図である。

図 8 は、この出願の発明の実施例において得られた  $C_{60}$  マロン酸ジエチルエステル誘導体からなるフラーレン誘導体細線の光学  
5 顕微鏡像を示した図である。

図 9 は、この出願の発明の実施例において得られた  $C_{60}$  マロン酸ジエチルエステル誘導体からなるフラーレン誘導体細線細線の TEM 像を示した図である。図中 (a) は TEM 像、(b) は制限視野電子線回折図形 (SAEDP) を表す。

10 図 10 は、この出願の発明の実施例において得られた  $a = 0.98 \text{ nm}$ 、 $c = 1.68 \text{ nm}$  の格子定数を持つ  $C_{60}$  マロン酸ジエチルエステル誘導体からなるフラーレン誘導体細線の高分解能像を示した図である。図中 (a) は TEM 像、(b) は高速フーリエ変換 (FFT) 像を表す。

15

発明を実施するための最良の形態

この出願の発明のフラーレン誘導体細線は、フラーレン誘導体のみ、またはフラーレン誘導体とフラーレンにより構成される針状結晶からなる細線である。このとき、「細線」とは、一般に  
20 「ウィスカー」、「ナノウィスカー」、「ナノファイバー」、「ワイヤ」と呼ばれるものを含む。

この出願の発明のフラーレン誘導体細線において、フラーレン誘導体は、各種のフラーレン ( $C_{60}$ 、 $C_{70}$ 、 $C_{82}$  など) に各種の官能基を結合したもの、およびそれらに各種の金属を内包させたものであってよい。具体的には、 $C_{60}$ 、 $C_{70}$ 、 $C_{82}$  を初めとするフラーレンに、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アリール基、アシル  
25

- 基、アセチル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン基、シアノ基、アミノ基、イミノ基、ニトロ基、メルカプト基、アルキルチオ基、スルホニル基、アシル基などの置換基を1つ以上有するもの、あるいは、それらがさらに、遷移金属や希土類金属を内包するものが例示される。中でも、 $C_{60}$ のマロン酸ジエチルエステル誘導体、 $C_{60}$ のN-メチルピロリジン誘導体、 $C_{60}$ のフェロセン誘導体、および $C_{60}$ の白金誘導体が好ましいものとして挙げられる。また、フラーレンとしては、各種のフラーレン( $C_{60}$ 、 $C_{70}$ 、 $C_{82}$ など)が挙げられる。
- 10 フラーレン誘導体とフラーレンにより構成される針状結晶からなるフラーレン誘導体細線においては、フラーレン誘導体とフラーレンの組み合わせはどのようなものであってもよく、またその組成比についても限定されない。例えば、99.9 : 0.1 ~ 0.1 : 99.9の範囲で適宜調整できる。
- 15 この出願の発明のフラーレン誘導体細線において、フラーレン誘導体(およびフラーレン)は、後述の実施例からも明らかなように、整然と配列しており、針状結晶を構成してなるものである。このとき、針状結晶は、単結晶であってもよい。このようなフラーレン誘導体の単結晶およびフラーレン誘導体とフラーレンから
- 20 なる単結晶は、この出願の発明で初めて見出されたものであり、成長軸はフラーレン誘導体(またはフラーレン誘導体とフラーレン)分子の最密充填方向である。
- また、この出願の発明のフラーレン誘導体細線において、針状結晶は、とくに直径の大きなフラーレン誘導体細線において、多
- 25 結晶体を構成していてもよい。このとき、「多結晶体」とは、フラーレン誘導体またはフラーレン誘導体とフラーレンの単結晶か

らなる細線が数本束になった構造を意味する。

さらに、針状結晶は、フラーレン誘導体（またはフラーレン誘導体とフラーレン）から構成される薄板が積層されている薄板積層体からなるものであってもよい。このとき、フラーレンの薄板の厚さや形状は特に制限されない。例えば、1～50 nmの厚さの5 スラブ状のフラーレン針状結晶が、1～100枚重ね合わされていていてもよいし、厚さの異なる薄板の組合せが、1～100組重ね合わされて形成されていていてもよい。

したがって、この出願の発明のフラーレン誘導体細線は、従来10 公知のフラーレンの多量体や会合体（特許文献1）とは結晶学的に異なるものであり、これらに誘導体を導入したようなものとはその構造、性質が全く異なることは明白である。

この出願の発明のフラーレン誘導体細線は、様々な直径および長さのものとすることができるが、とくに直径が数nm以上で、15 長さが数100  $\mu\text{m}$ ～数cm程度のものとして得ることが可能である。したがって、この出願の発明のフラーレン誘導体細線のアスペクト比（長さ／直径）は、数100以上にも及び、フラーレン誘導体ナノウィスカーと呼ぶこともできる。

この出願の発明のフラーレン誘導体細線は、大きなアスペクト20 比を有するとともに、従来公知のフラーレンのみからなる粉末結晶に比べ、強度が高く、異方性を有する。また、フラーレンおよびフラーレン誘導体は摩擦係数が小さく、しかも、それらの結晶には、結晶粒界が存在しないため、表面粗さは原子レベルで極めて小さい。摩擦係数の低い滑らかな表面を持つため、軽い導電性25 細線としての利用が可能になり、軽量化と表面粗さの点において、従来の金属細線における問題点が解消する。さらに、フラーレン



誘導体細線はフラーレン誘導体における置換基の種類や数、フラーレンに内包される物質等を適宜選択することによってその化学的性質や電氣的性質を制御できる可能性をも有している。

したがって、この出願の発明のフラーレン誘導体細線は、さらに、電気産業、電子産業、自動車産業、機械産業、宇宙航空産業、医薬品産業、エネルギー産業等、幅広い分野においての利用や応用が期待されるものである。具体的には、強誘電性セラミックス・ポリマー、圧電素子、自己潤滑性セラミックス・ポリマー、絶縁材料、半導体材料、医薬品、光デバイス、水素貯蔵装置用材料等としての利用が考慮される。

さらに、この出願の発明のフラーレン誘導体細線は、高圧ホットプレスによってポリマー化させ、ポリマー化フラーレン誘導体ワイヤとしたり、高圧でセラミックスとともにホットプレスすることにより、ポリマー化フラーレン誘導体ワイヤーセラミックス複合体としたりすることも可能である。

この出願の発明は、また、フラーレン誘導体の針状結晶からなるフラーレン誘導体細線の製造方法をも提供する。具体的には、少なくとも

(1) フラーレン誘導体（または、フラーレン誘導体とフラーレン）を第1溶媒に溶解した溶液に、前記第1溶媒よりもフラーレン誘導体（または、フラーレン誘導体とフラーレン）の溶解能の低い第2溶媒を添加する工程

(2) 前記溶液と前記第2溶媒との間に液-液界面を形成させる工程

(3) 前記液-液界面にてフラーレン誘導体細線を析出させる工程

により、フラーレン誘導体細線が得られる。

この出願の発明のフラーレン誘導体細線の製造方法では、原料としてのフラーレン誘導体は、各種のフラーレン ( $C_{60}$ 、 $C_{70}$ 、 $C_{82}$ など) に各種の官能基を結合したもの、およびそれらに各種の金属を内包させたものであってよい。具体的には、 $C_{60}$ 、 $C_{70}$ 、 $C_{82}$ を初めとするフラーレンに、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アリール基、アシル基、アセチル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン基、シアノ基、アミノ基、イミノ基、ニトロ基、メルカプト基、アルキルチオ基、スルホニル基、アシル基などの置換基を1つ以上有するもの、あるいは、それらがさらに、遷移金属や希土類金属を内包するものが例示される。中でも、 $C_{60}$ のマロン酸ジエチルエステル誘導体、 $C_{60}$ のN-メチルピロリジン誘導体、 $C_{60}$ のフェロセン誘導体、および $C_{60}$ の白金誘導体が好ましいものとして挙げられる。また、フラーレンとしては、各種のフラーレン ( $C_{60}$ 、 $C_{70}$ 、 $C_{82}$ など) が挙げられる。

また、フラーレン誘導体とフラーレンの組み合わせはどのようなものであってもよく、その組成比についても限定されない。例えば、99.9 : 0.1 ~ 0.1 : 99.9の範囲で適宜調整できる。

この出願の発明において、フラーレン誘導体 (または、フラーレン誘導体とフラーレン) を溶解する第1溶媒は、フラーレン誘導体 (または、フラーレン誘導体とフラーレン) を溶解できるものであればよく、とくに限定されない。1種類の溶媒を単独で用いてもよいし、2種類以上の溶媒を混合溶媒として用いてもよい。なかでも、フラーレン誘導体 (およびフラーレン) の溶解能が高い両溶媒として、非極性溶媒が好ましく挙げられる。具体的には、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、およびペンタンから

なる群より選択される少なくとも1種の炭化水素系溶媒が例示される。第1溶媒として特に好ましいものとしては、トルエン、ベンゼン、キシレン及びヘキサンが挙げられる。

このとき、フラーレン誘導体（およびフラーレン）溶液は、飽和溶液であっても、未飽和溶液であってもよいが、とくに飽和溶液を用いることが好ましい。飽和溶液を用いた場合には、フラーレン誘導体細線が効率的に析出される。また、第1溶媒には、フラーレン誘導体細線の析出を妨げないものであれば、フラーレン誘導体（およびフラーレン）の溶解能を高めるための添加剤を加えてもよい。

この出願の発明のフラーレン誘導体細線の製造方法において、第2溶媒は、フラーレン誘導体（または、フラーレン誘導体とフラーレン）を溶解する第1溶媒とは異なる種類の溶媒系であればよく、1種類の溶媒を単独で用いても、2種類以上の溶媒を混合溶媒として用いてもよい。このような第2溶媒は、フラーレン誘導体（およびフラーレン）の溶解能が小さい貧溶媒であればよく、そのような溶媒系として、極性溶媒が挙げられる。具体的には、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、およびペンタノール等のアルコール系溶媒、及びエチレングリコール等の多価アルコールが例示される。また、第2溶媒には、フラーレン誘導体細線の析出を促進する第2溶媒以外の物質を助剤として添加してもよい。

この出願の発明のフラーレン誘導体細線の製造方法では、フラーレン誘導体（または、フラーレン誘導体とフラーレン）の溶液と第2溶媒との間に液-液界面を形成し、この液-液界面を利用

して、フラーレン誘導体（または、フラーレン誘導体とフラーレン）の溶液から、フラーレン誘導体（または、フラーレン誘導体とフラーレン）を構成要素とするフラーレン誘導体細線を析出させることができる。

- 5      このような液－液界面は、第1溶媒と第2溶媒とを互いに混じり合わない種類の溶媒系とすることにより形成することができる。また、液－液界面は、第1溶媒と第2溶媒とが永久に分離するように形成させる必要はなく、静置の最中に混和してもよい。したがって、特に好ましい溶媒の組合せとして、例えば、第1溶媒を
- 10   トルエン、第2溶媒をイソプロピルアルコールとする組合せが挙げられる。

- さらに、液－液界面は、フラーレン誘導体（または、フラーレン誘導体とフラーレン）の溶液に第2溶媒を静かに添加することによって形成することができる。この手法は、第1溶媒と第2溶媒とが、少なくとも一部において互いに混ざり合う種類の溶媒系で構成される場合、特に有効である。フラーレン誘導体（およびフラーレン）の溶液に第2溶媒を静かに添加する方法としては、
- 15   第2溶媒を、フラーレン誘導体（およびフラーレン）の溶液を入れた容器の壁面を伝わせて加える方法（壁法）が挙げられる。あるいは、フラーレン誘導体（およびフラーレン）の溶液を入れた容器に、第2溶媒を静かに滴下する方法（滴下法）を適用してもよい。

- このようなフラーレン誘導体細線の製造方法においては、出発物質であるフラーレン誘導体やフラーレンの種類、純度、使用量、
- 25   第1溶媒や第2溶媒の種類、各溶媒の使用量、添加剤の種類、温度、使用容器の材質や大きさ等を適宜設定できる。例えば、室温

(約 21℃) 付近、好ましくは、-20℃～75℃の温度、より好ましくは、10℃～30℃の温度で製造することができる。また、容器は、フラーレン誘導体細線の析出状態を確認し易い透明容器とすることが望ましい。フラーレンの激しい光化学反応を防止する目的で容器を遮光してもよいが、この出願の発明者らによれば、遮光を行わなくても結晶性の高いフラーレン誘導体細線が得られることが明らかになっている。容器の大きさはとくに限定されないが、通常は、取り扱いが容易な直径20mm程度の瓶、あるいはフラーレン誘導体細線を大量に製造する場合には、100mL等のビーカーを用いることができる。好ましくは、溶媒の蒸発を防ぐことができる蓋付き瓶（例えば、バイアル瓶）とする。また、容器の材質は、使用される第1溶媒および第2溶媒と反応し難く、安定で耐久性に優れたものであればよく、入手が容易なガラスが好ましく例示される。

この出願の発明のフラーレン誘導体細線の製造方法によって製造されるフラーレン誘導体細線は、例えば、ろ過、遠心分離等の一般的な分離工程を経て溶液から分離することができる。また、得られたフラーレン誘導体細線は、粉碎機等の手段により、適当な大きさに粉碎し、粒度、長さ等の均質なフラーレン誘導体細線としてもよい。

以下、実施例を示し、この発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。もちろん、この発明は以下の例に限定されるものではなく、細部については様々な態様が可能であることは言うまでもない。

## 実施例

## ＜実施例 1＞

C<sub>60</sub>を飽和させたトルエン溶液に、C<sub>60</sub>マロン酸ジエチルエステル誘導体 (C<sub>60</sub>[C(COO C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]) を約 5 % 含む溶液を添加  
5 し、混合した後、5 ml のガラスバイアル瓶に約 2 ml 注いだ。

次いで、イソプロピルアルコール (IPA) をピペットを用いて、(a) バイアル瓶の壁面を静かに伝うように注入、または  
(b) 静かに滴下し、液-液界面を形成した。これらのバイアル瓶をアルミ箔で遮光し、21℃で10日間静置した。

10 得られたフラーレン誘導体細線の写真を図 1 に示した。また、図 1 (a) のフラーレン誘導体細線の顕微鏡写真を図 2 に示した。直径がサブミクロンで長さが数百 μm のフラーレン誘導体細線と、直径が数 μm から数百 μm で長さが 1 mm のフラーレン誘導体細線が確認された。

15 また、図 1 (b) のフラーレン誘導体細線の顕微鏡写真 (図 3) でも、フラーレン誘導体細線が確認された。

得られたフラーレン誘導体細線の透過電子顕微鏡 (TEM) 写真を図 4 に示した。矢印で示した位置に、連続した消衰縞が見られたことから、フラーレン誘導体細線が単結晶であることが確認  
20 された。したがって、得られたフラーレン誘導体細線は、フラーレン誘導体とフラーレンの単結晶からなるものであり、とくに図 2 および 3 に示されるものについては、アスペクト比が 100 以上に達することから、ナノファイバーと呼べるものであることが示された。

25 また、フラーレン誘導体細線の高分解能透過電子顕微鏡 (HRTEM) 像 (図 5) から、フラーレン誘導体細線では、C<sub>60</sub>が整

然と配列し、結晶性が高いことが示された。

さらに、その高速フーリエ変換 (FFT) 像から、格子定数を解析した。体心正方晶を仮定することにより、格子定数  $a = 0.999 \text{ nm}$ 、 $c = 2.026 \text{ nm}$  を得た。これまでの研究で、 $C_{60}$  単結晶ナノウィスカーの格子定数は、 $a = 0.962 \text{ nm}$ 、 $c = 1.50 \text{ nm}$  と求められていることから (非特許文献 5)、フラーレン誘導体細線における  $c$  軸の大きな増加と  $a$  軸の増加は、官能基を有するフラーレン誘導体が固溶することによるものであることが示された。

## 10 <実施例 2>

ガラスバイアル瓶中で、 $C_{60}$  マロン酸ジエステル誘導体 ( $C_{60} [C(COOC_2H_5)_2]$ ) を飽和させたトルエン溶液に、イソプロピルアルコールを静かに添加し、トルエン飽和溶液 (下層) / イソプロピルアルコール (上層) となる液-液界面を形成し、約 21℃ で 1 週間静置して、 $C_{60} [C(COOC_2H_5)_2]$  のみからなるフラーレン誘導体細線を得た。

得られたフラーレン誘導体細線の光学顕微鏡写真を図 6 に、その拡大像を図 7 に示した。フラーレン誘導体細線は、長さが 1 mm 以上にも成長することが確認された。また、フラーレン誘導体細線は、薄板が積層した構造を有する針状結晶からなることが確認された。さらに、得られた結晶の中には、図 8 に示されるように、直径が 5  $\mu\text{m}$  弱のものもあった。

図 9 に、 $C_{60} [C(COOC_2H_5)_2]$  からなるフラーレン誘導体細線細線の TEM 写真を示した。制限視野電子線回折図形 (SAEDP) から明らかなように、 $C_{60} [C(COOC_2H_5)_2]$  細線は単結晶であった。格子定数は、 $a = 0.98 \text{ nm}$ 、 $c = 1.55 \text{ nm}$

と求められた。

また、図 10 に  $a = 0.98 \text{ nm}$ 、 $c = 1.68 \text{ nm}$  の格子定数を持つ  $\text{C}_{60}[\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2]$  細線の高分解能像を示した。 $\text{C}_{60}[\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2]$  が、矢印で示すように、規則的に並んでいることが確認された。格子定数  $a$  の値から、誘導体分子の  $\text{C}_{60}$  ケージ間にマロン酸原子団が介在することなく、成長軸方向に  $\text{C}_{60}$  が細密充填をとっていることが明らかになった。

#### 産業上の利用可能性

- 10 以上詳しく説明したとおり、この発明によって、フラーレン誘導体を基本構成単位とし、高い結晶性と半導体性能を示すフラーレン誘導体細線と、それを簡便に製造する方法が提供される。



## 請求の範囲

1. フラーレン誘導体の針状結晶からなることを特徴とする  
フルーレン誘導体細線。
- 5 2. フラーレン誘導体とフルーレンにより構成される針状結  
晶からなることを特徴とするフルーレン誘導体細線。
3. フラーレン誘導体は、 $C_{60}$ のマロン酸ジエチルエステル誘  
導体、 $C_{60}$ のN-メチルピロリジン誘導体、 $C_{60}$ のフェロセン誘  
導体、および $C_{60}$ の白金誘導体からなる群より選択される請求項  
10 1または2のフルーレン誘導体細線。
4. 針状結晶は、単結晶である請求項1ないし3のいずれか  
のフルーレン誘導体細線。
5. フラーレン誘導体の針状結晶からなるフルーレン誘導体  
細線の製造方法であって、少なくともフルーレン誘導体を第1溶  
15 媒に溶解した溶液に、前記第1溶媒よりもフルーレン誘導体の溶  
解能の低い第2溶媒を添加し、前記溶液と前記第2溶媒との間に  
液-液界面を形成して、前記液-液界面にてフルーレン誘導体細  
線を析出させることを特徴とするフルーレン誘導体細線の製造方  
法。
- 20 6. フラーレン誘導体とフルーレンにより構成される針状結  
晶からなるフルーレン誘導体細線の製造方法であって、少なくと  
もフルーレン誘導体とフルーレンを第1溶媒に溶解した溶液に、  
前記第1溶媒よりもフルーレン誘導体およびフルーレンの溶解能  
の低い第2溶媒を添加し、前記溶液と前記第2溶媒との間に液-  
25 液界面を形成して、前記液-液界面にてフルーレン誘導体細線を  
析出させることを特徴とするフルーレン誘導体細線の製造方法。

7. フラーレン誘導体は、 $C_{60}$ のマロン酸ジエチルエステル誘導体、 $C_{60}$ のN-メチルピロリジン誘導体、 $C_{60}$ のフェロセン誘導体、および $C_{60}$ の白金誘導体からなる群より選択される請求項5または6のいずれかのフラーレン誘導体細線の製造方法。
- 5 8. 第1溶媒は、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、およびペンタンからなる群より選択される少なくとも1種である請求項5ないし7のいずれかのフラーレン誘導体細線の製造方法。
9. 第2溶媒は、メチルアルコール、エチルアルコール、n-  
10 -プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、およびペンタノールからなる群より選択される請求項5ないし8のいずれかのフラーレン誘導体細線の製造方法。

図 1

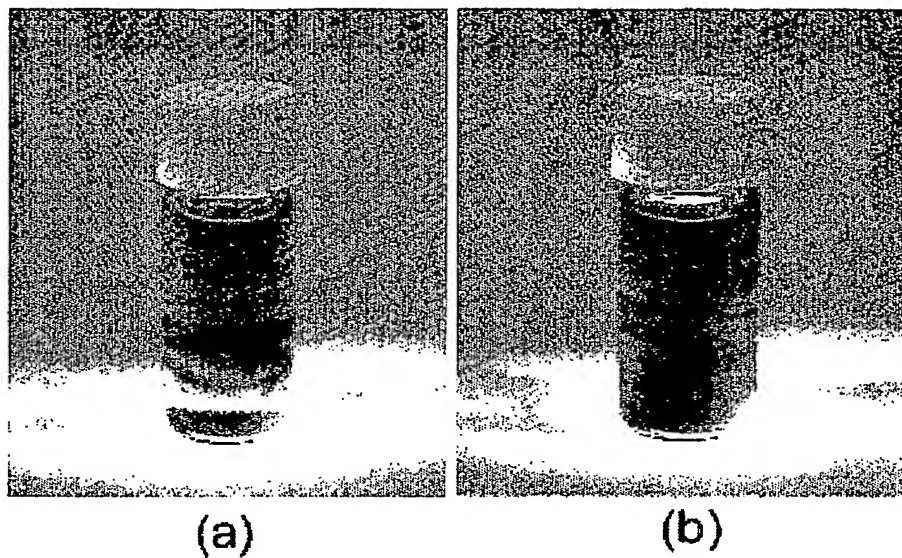


図 2

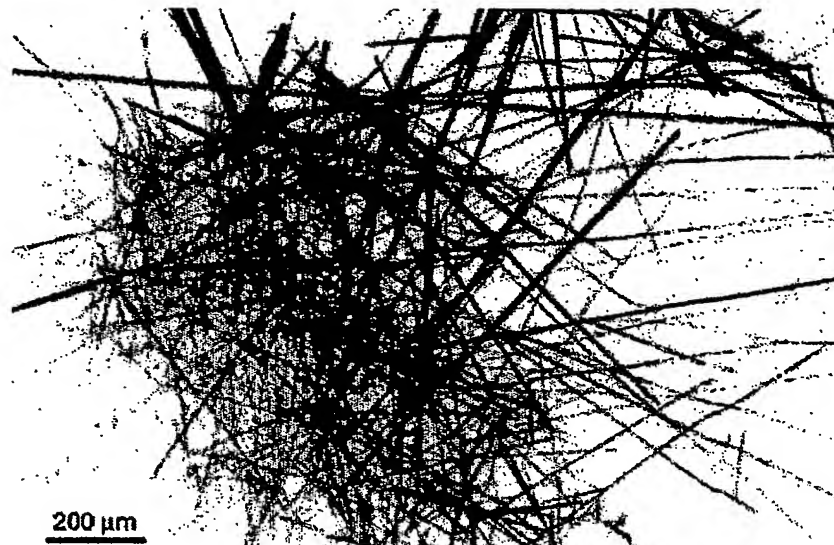


図 3

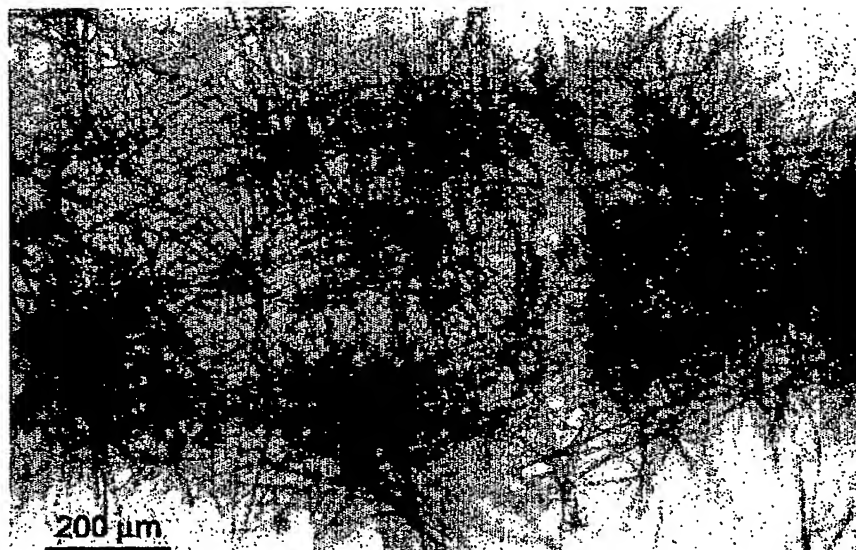


図 4

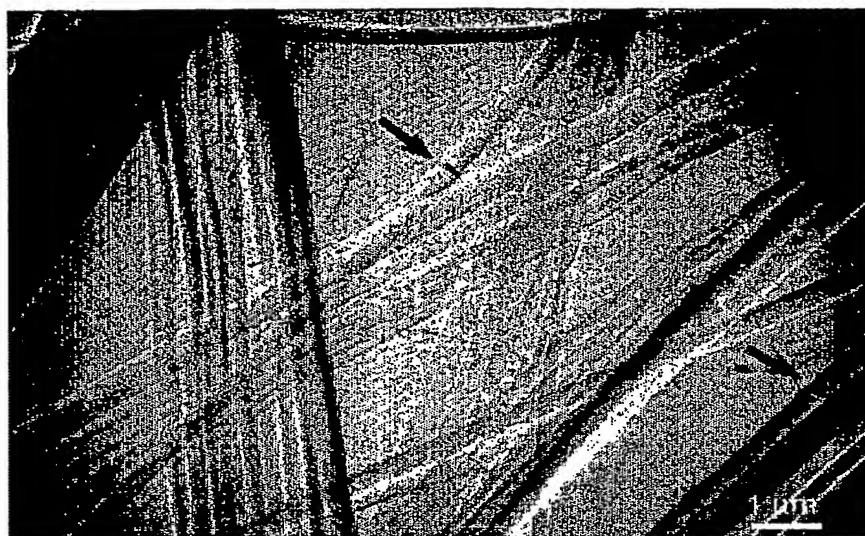


図 5

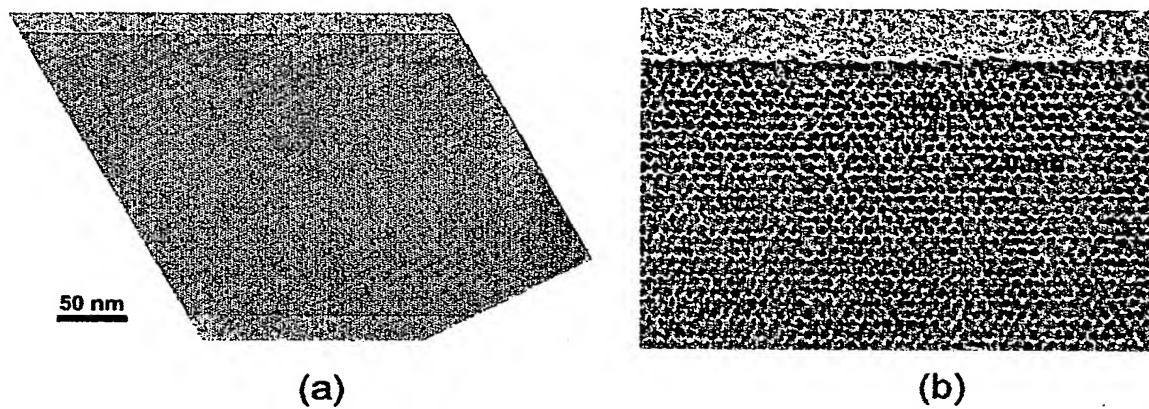


図 6





図 7

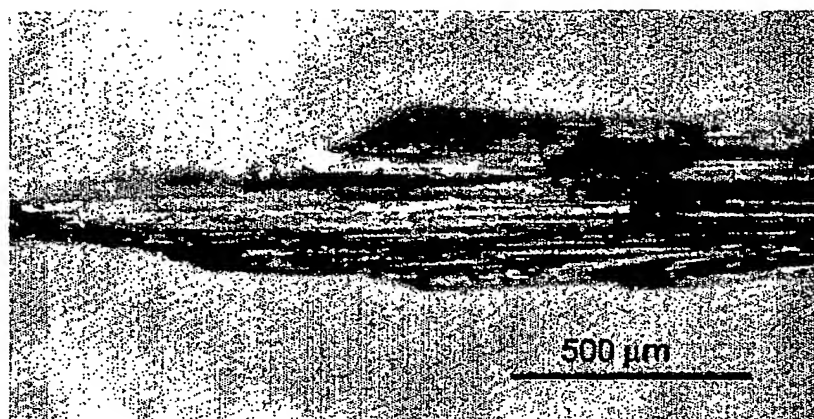


図 8



図 9

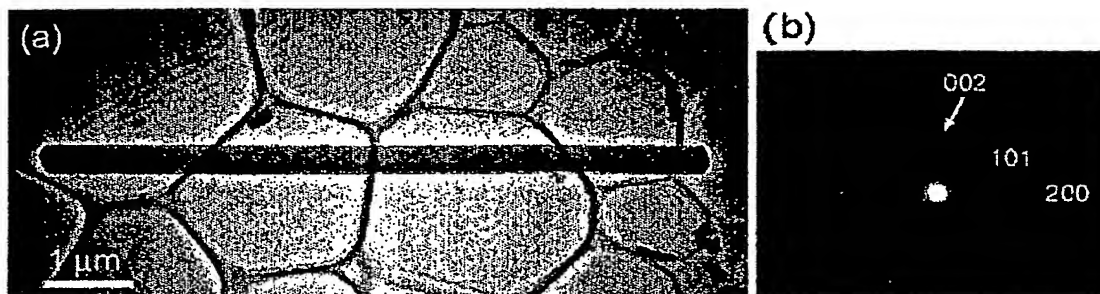
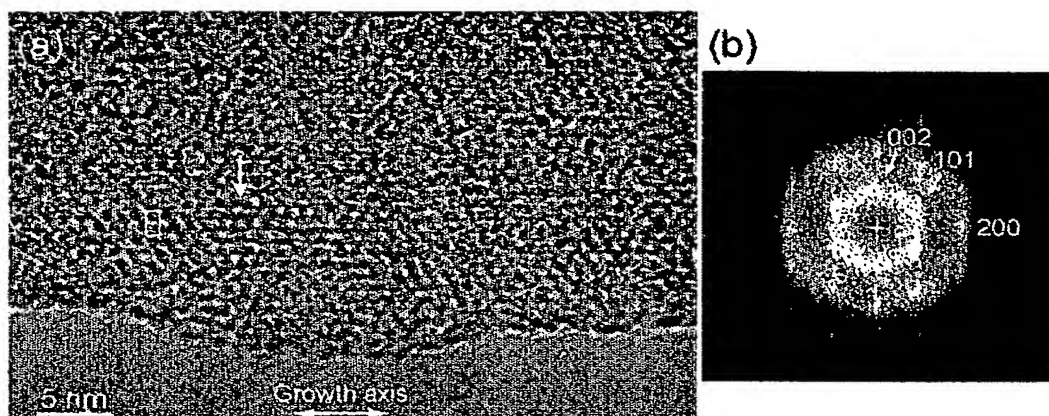


図 10



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015089

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C07C69/608, 67/52

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C07C69/608, 67/52

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CA (STN), REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Koichi MIYAZAKI et al., 'C <sub>60</sub> Yudotai Nano Whisker no Toka Denken Kaiseki', Electron-microscopy, 07 June, 2003 (07.06.03), Vol.38, Supplement 1, page 160	1-9
E,X	JP 2004-315408 A (Tadahiko MASUNO), 11 November, 2004 (11.11.04), Claims & US 2004/208816 A1	1-9
P,X	MIYAZAWA, K. et al., 'Structural characterization of the C <sub>60</sub> [C(COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] whiskers prepared by the liquid-liquid interfacial precipitation method', J.Mater. Res., 20 November, 2003 (20.11.03), Vol.18, No.11, pages 2730 to 2735	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
26 November, 2004 (26.11.04)

Date of mailing of the international search report  
14 December, 2004 (14.12.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015089

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-1600 A (President of The University of Tokyo), 08 January, 2003 (08.01.03), Claims & US 2002/192143 A1	1-9
Y	GULDI, D.M., 'Formation Characterization, and Properties of Nanostructured $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -C <sub>60</sub> Langmuir-Blodgett Films in Situ at the Air-Water Interface and ex Situ on Substrates', Langmuir, 2000, Vol.16, No.3, pages 1311 to 11318	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> C07C69/608, 67/52

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> C07C69/608, 67/52

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
CA (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	宮澤薫一 他, 'C <sub>60</sub> 誘導体ナノウィスカーの透過電顕解析', 電子顕微鏡, 2003.06.07, Vol.38, Supplement 1, p.160	1-9
EX	JP 2004-315408 A(増野匡彦)2004.11.11, 特許請求の範囲 & US 2004/208816 A1	1-9
PX	MIYAZAWA, K. et al. 'Structural characterization of the C <sub>60</sub> [C(COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] whiskers prepared by the liquid-liquid interfacial precipitation method' J.Mater.Res., 2003.11.20, Vol.18, No.11, p.2730-2735	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26.11.2004

国際調査報告の発送日

14.12.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉良 優子

4 H

3036

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2003-1600 A(東京大学長)2003.01.08, 特許請求の範囲 & US 2002/192143 A1	1-9
Y	GULDI,D.M., 'Formation, Characterization, and Properties of Nanostructured[Ru(bpy) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> -C <sub>60</sub> Langmuir-Blodgett Films in Situ at the Air-Water Interface and ex Situ on Substrates' Langmuir, 2000, Vol.16, No.3, p.1311-11318	1-9